# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

09-227243

(43)Date of publication of application: 02.09.1997

(51)Int.CI.

CO4B 35/66

(21)Application number: 08-036337

(71)Applicant: CHUBU SUKEGAWA KOGYO KK

SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing:

23.02.1996

(72)Inventor: YASUDA TSUJIHIKO

HANNOU AKIYOSHI

ITO TAMIRO SEI OKIYOSHI

ISHIBAYASHI KUNIMOTO

## (54) MOLYBDENUM BORIDE-CONTAINING COMPOSITE THERMAL SPRAYING MATERIAL AND THERMALLY SPRAYED COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermal spraying material fit to form a thermally sprayed coating film excellent in resistance to a molten light metal.

SOLUTION: This composite thermal spraying material consists of 30-70wt.% MoB, 20-40wt.% Ni or Co, 5-20wt.% Cr and 5-10wt.% boride of at least one kind of metal selected from among Cr, W, Zr, Ni and Nb.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

19.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3023500

[Date of registration]

21.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平9-227243

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

最終頁に続く

C 0 4 B 35/66

C 0 4 B 35/66

	番食謂水 未請求 請求項 <i>(0)</i> 数 8	OL	(全8頁)
(21)出願番号	特願平8~36337		(71)出願人 591003688
	·		中部助川興業株式会社
(22)出願日	平成8年(1996)2月23日	-	愛知県名古屋市中村区沖田町230番地
			(71)出願人 000002004
	•		昭和電工株式会社
			東京都港区芝大門1丁目13番9号
			(72)発明者 安田 辻彦
	•		愛知県名古屋市緑区高根台107
			(72)発明者 阪納 章祥
			愛知県名古屋市中村区沖田町230番地 中
			部助川興業株式会社内
			(74)代理人 弁理士 飯田 堅太郎 (外1名)

## (54) 【発明の名称】ホウ化モリブデン系複合溶射材料及び溶射皮膜

## (57)【要約】

【目的】 軽合金溶湯耐久性に優れた溶射被膜の形成に 寄与する溶射材料及び溶射皮膜を提供すること。

【構成】 ホウ化モリブデン系複合溶射材料であって、 ホウ化モリブデン (MoB):30~70wt%、ニッケ ル (Ni) 又はコバルト (Co):20~40wt%、ク ロム (Cr):5~20wt%、Cr、W、Zr、Ni及 びNbのうちから選択される少なくとも1種の金属ホウ 化物:5~10wt%、からなることを特徴とする。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ化モリブデン系複合溶射材料であって、

ホウ化モリブデン(MoB): $30\sim70$ wt%、 ニッケル(Ni)又はコバルト(Co): $20\sim40$ wt%、

DDA(Cr): 5~20wt%

Cr、W、Zr、Ni及びNbのうちから選択される少なくとも1種の金属ホウ化物:5~10wt%、

からなることを特徴とするホウ化モリブデン系複合溶射 10 材料。

【請求項2】 金属ホウ化物が、ホウ化クロム (CrB2)であることを特徴とする請求項1に記載のホウ化モリブデン系複合溶射材料。

【請求項3】 被保護基体上に第1~3溶射層が順次積層されてなる溶射皮膜であって、

第1溶射層が、前記保護基体と近似の熱膨張係数を有する耐熱合金で形成され、

#### 第2溶射層が、

ホウ化モリブデン (MoB):30~70wt%、 ニッケル (Ni) 又はコバルト (Co):20~40wt %、

クロム (Cr):5~20wt%、

Cr、W、Zr、Ni 及びNb のうちから選択される少なくとも 1 種の金属ホウ化物:  $5\sim10$  wt%の組成を有

第3溶射層が、溶融軽金属に対して非濡れ性のセラミックで形成されてなることを特徴とする溶射皮膜。

【請求項4】 第1溶射層を形成する耐熱合金が、ニッケルクロムアルミニウム (NiCrAl)、ニクラリー 30 (NiCrAlY)、コクラリー (CoCrAlY)、ステライト (CoCrW系)の中から選ばれたうちの1種であることを特徴とする請求項3に記載の溶射皮膜。

【請求項 5 】 第 2 溶射層を形成する金属のホウ化物が、ホウ化モリブデン(MoB)又はホウ化クロム( $CrB_2$ )であることを特徴とする請求項 3 に記載の溶射皮膜。

【請求項7】 第3溶射層が、耐熱性有機ケイ素材料で 含浸強化されてなることを特徴とする請求項3又は6に 記載の溶射皮膜。

【請求項8】 耐熱性有機ケイ素材料が、ポリメタロカルボシランであることを特徴とする請求項7に記載の溶

2

【発明の属する技術分野】本発明は、ホウ化モリブデン系複合溶射材料に関し、特に、アルミニウム、亜鉛、それらの合金等の軽合金溶湯浸食から機械設備を保護するための溶射皮膜の形成材料として好適なものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム等の比較的融点の低い金属の鋳造には、ダイカスト 法、重力鋳造法、差圧鋳造法等が利用されている。

【0003】特に、差圧鋳造法は、図2に示すような装置が使用され、内部欠陥の少ない大型の鋳物を得るのに適しているとされている。図2に示すように吸気口6を利用して、金型5内の圧力を保持炉1内に比べて低く保持し、保持炉1内の容湯10をストークス2を通して上昇させ、スリーブ4を経て容湯を層流とし、層流充填によって金型5内に充満させる。そして金型5の内面の容湯が凝固したならば、次の鋳造作業に移るが、この際、スリーブ4内では溶湯が下方の保持炉1内に逆流する。

【0004】このように鋳造サイクル毎にスリーブ4内を繰り返し容湯10が通過するため、スリーブ4内面は高温状態で溶湯10に洗われることとなり、侵食を受けることとなる。その結果、スリーブ4はついには切損脱落してしまう。このスリーブ4の寿命は、溶湯温度が高いほど短命に終わることとなる。

【0005】そして、軽合金溶湯を扱う温度は、700~750℃と比較的低い温度であった。このような操業条件のもとでは、例えば、特開平7-62516号に見られる如くタングステンカーバイド・コバルト(WC/Co12%)の溶射皮膜が使用されてきた。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかし、昨今、溶湯の 操業温度を750~850℃に上昇させ、より精密な製 品を製造しようとする差圧鋳造法が多くのメーカーに取 り入れられ始めた。

【0007】溶湯温度が上昇するにつれ、タングステンカーバイドでは金属容湯に対する耐久性(特にWCの耐酸化性)がなく、スリーブのみならず金型表面の保護皮膜の酸化消耗が激しく起こるようになった。このため、金型寿命が極端に短くなり、コスト上昇につながる問題が発生した。

① 【0008】本発明は、上記にかんがみて、軽合金溶湯耐久性に優れた溶射皮膜の形成に寄与する溶射材料及びそれを用いた溶射皮膜を提供することにある。

#### [0009]

#### 【課題を解決するための手段】

(1) 本発明は、下記構成の溶射材料により上記課題を解 決するものである。

【0010】即ち、ホウ化モリブデン系複合溶射材料で

4

r、Ni 及びNb のうちから選択される少なくとも 1 種の金属ホウ化物:  $5\sim1$  0 wt%、からなることを特徴とする。

【0011】(2) 本発明の溶射皮膜は、下記構成により上記課題を解決するものである。

【0013】第1溶射層は、被溶射基体とホウ化モリブデン系複合溶射材料との緩衝層の役割を果たすもので、基体とホウ化モリブデン系溶射層との中間の熱膨張係数を有するものが好ましい。あるいは、ホウ化モリブデン系溶射層と近似の熱膨張係数を有し、基体とのなじみの20よい金属を溶射して形成するとよい。

【0014】第2溶射層は、高温の金属溶湯の流れによる侵食から基体を保護する主要な役割を担うもので、その詳細は以下に説明する。

【0015】第3溶射層は、非常に硬い皮膜であるがゆえに、激しい金属溶湯の流れ、あるいは打撃等の外力により、前記第2溶射層が物理的に損傷するのを防止する役割を果たす。

## [0016]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について 30 詳細に説明をする。組成%は、特に断らない限り、wt% である。

#### 【0017】<u>A. 複合溶射材料</u>

(1) 本発明のホウ化モリブデン系複合溶射材料は、ホウ化モリブデン (MoB): 30~70wt%(望ましくは、40~60wt%)

【0018】各構成成分の作用は、下記の通りである。

【0019】 ②MoBは、溶射層の硬質相を形成し、WCより高温における安定性に優れ、溶融軽金属に対する耐侵食性を向上させるものである。30%未満では、耐侵食性に劣り、70%を越えると脆化する。

すぎる。

【0021】③CrはCoに耐酸化性を与える作用を担う。5%未満では、耐酸化性が発揮されず、20%を越えると効果は飽和してしまう。

【0022】④Cr、W、Zr、Ni及びNbのいずれから選択される金属ホウ化物は、Moと同族(6族)ないしMoと同周期(5周期)の遷移金属のホウ化物であり、ホウ化モリブデン(基体)とNiCr又はCoCr(結合相)との結合性を増大させる作用を担う。ここで、これらの内で、CrB2が、結合性の作用が大きくて望ましい。このようなホウ化物を5wt%未満では、上記結合性増大作用が発揮される、10wt%を越えると効果は飽和してしまう。

【0023】(2) 上記構成のホウ化モリブデン系複合溶射材料は、下記のようにして調製する。

【0024】各成分の粉体(通常10μm以下の微粒子)を、均一に混合したのち、造粒し、燒結し解砕分級して製造する。

【0025】ここで、混合機・造粒装置・分級装置としては、汎用のものを使用し、焼結は、( $900\sim135$ 0) $\mathbb{C}\times$ ( $2\sim4$ )h、望ましくは、( $1000\sim1250$ ) $\mathbb{C}\times$ ( $2\sim4$ )hとする。また、分級後の粒度分布は、 $125\sim5\,\mu$ mで、望ましくは $106\sim10\,\mu$ mの粒子が70%以上となるようにする。

## 【0026】B. 溶射皮膜

(1) 上記ホウ化モリブデン系複合溶射材料は、単独でも 被保護基体上に溶射して保護溶射層とすることができる が、被保護基体が例えば、金属製でホウ化モリブデン系 溶射膜との熱膨張係数の差が大きく、かつ、より確実な 溶湯軽金属に対する非濡れ性が要求される場合、及び、 溶湯が激しく運動することで溶射層を摩耗する場合は、 下記構成の保護複層溶射層とすることで上記困難な課題 を解決することができる。

【0027】本発明の溶射皮膜の構成を図1に示す。

【0028】本発明の溶射皮膜は、被保護基体11上に第1~3溶射層13、15、17が順次積層されてなる 複層溶射層であって、第1溶射層13が、被保護基体1 1と近似の熱膨張係数を有する耐熱合金で形成され、第 2溶射層15が、前記本発明のホウ化モリブデン系複合 溶射材料で形成され、第3溶射層17が、溶融軽金属に 対して非濡れ性の硬いセラミックで形成されてなること を、基本的構成とする。

【0029】ここで、上記第3溶射層17は、通常、微小孔を有し、熱衝撃に弱くクラックが入り易いため、耐熱性有機ケイ素で含浸強化層19を一部分形成しておくことが望ましい。

【0030】(2) 上記被保護基体としては、特に限定さ

Alternative designations

大,再生,植生也加了一生。

を好適に使用できる。

【0031】なお、被保護基体の表面は、第1溶射層の 形成に先立ち、ショットブラスト等により粗面化処理し ておくことが、第1溶射層の被保護基体に対する密着性 が増大して望ましい。

【0032】(3) 第1溶射層を形成する耐熱合金として は、ニッケルクロムアルミニウム (Cr 18~48 %、Al 4~10%、Ni残)、ニクラリー (Cr  $16\sim25\%$ , A1  $6\sim13\%$ , Y 0.  $5\sim1$ . 0 %、Ni残)、コクラリー(Cr 20~25%、Al 10 11~15%、Y 0.5~1.0%、Co残)、ス テライト (Cr 20~30%、C 0.1~2.5 %, W  $4 \sim 1.8$ %, Mo $1 \sim 6$ %, N i  $3 \sim 1.0$ %、Si 1~2%、Fe 1~3%、Co残) 等を挙 げることができる。熱膨張係数は、おおむね(15~1 6) × 10<sup>-6</sup>/℃の範囲である。

【0033】特に、ニクラリー、コクラリーは、表面に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化被膜が形成されて優れ た耐熱酸化作用を示すとともに、Y2O3が、実質的に 料からなる第2溶射層に対して、楔効果を奏し、第2溶 射層に対して良好な密着性を示す。

【0034】この第1溶射層の厚みは、20~200 µ m、望ましくは40~100μmとする。厚みが上記範 囲より薄いと、被保護基体に対する保護作用を奏し難い とともに、被保護基体と第2溶射層との間の緩衝層的作 用を奏し難い。また、厚みが上記範囲を越えても、それ 以上の効果の増大を期待できないとともに、却って経済 性が低下する。

【0035】溶射方法は、特に限定されず、ガス式、爆 30 料を用いた溶射皮膜は、優れた溶湯耐久性を有する。 裂式等の火炎溶射、または、プラズマ溶射により、大気 中または減圧雰囲気で行う。これらの内で、プラズマ溶 射が、溶射材料の変質が少なく、かつ、被溶射体に対す る密着性も良好で望ましい。

【0036】(4) 第2溶射層を形成する二ホウ化モリブ デン系複合溶射材料としては、上記Aに記載のものを使 用する。

【0037】この第2溶射層の作用は、主として、耐熱 性を被保護基体に付与するとともに、溶湯と反応せず、 耐溶湯侵食性を被保護基体に付与することにある。

【0038】この第2溶射層の厚みは、20~200µ m、望ましくは50~150μmとする。厚みが上記範 囲より薄いと、被保護基体に対する保護作用を奏し難 い。また、厚みが上記範囲を越えても、それ以上の効果 の増大を期待できないとともに、却って経済性が低下す

【0039】この第2溶射層の溶射方法は、上記の第1 溶射層 ラー・アキュー・コ

ニア (ZrO<sub>2</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>・CaO等)、ア ルミナージルコニア (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60~70%、Zr O<sub>2</sub> 30~40%) を好適に使用可能である。特に、 ジルコニアの内で、希土類酸化物(例えば、Y2 O<sub>3</sub>)-、CaO、MgOなどを数%添加させて相転移を 起こさないようにした部分安定化ジルコニアが望まし

【0041】この第3溶射層の厚みは、20~200µ m、望ましくは50~150 $\mu$ mとする。厚みが上記範 囲より薄いと、第3溶射層の形成効果(溶融金属の確実 な非濡れ性の担保)を奏し難く、200μmを越えて も、効果のそれ以上の増大が期待できず、経済的に不利

【0042】この第3溶射層の溶射方法は、上記の第1 溶射層の場合と同様にして行う。

【0043】(6) 上記第3溶射層の含浸強化処理に使用 する耐熱性有機ケイ素材料は、ポリメタロカルボシラ ン、ジフェニルシリコーン等を挙げることができる。こ れらにおいて、ポリメタロカルボシランが、耐熱性及び セラミックス質である二ホウ化モリブデン系複合溶射材 20 上記第3溶射層(セラミック)に対する含浸性に優れて 望ましい。

> 【0044】含浸強化処理は、スプレー塗布、浸漬塗布 等により、有機ケイ素材料溶解液を含浸させた後、焼き 付けることが望ましい。この焼き付け条件は、通常、2 00~500℃×10~60分とする。

### [0045]

【発明の作用・効果】本発明の二ホウ化モリブデン系複 合溶射材料は、後述の実施例で示す如く、軽合金溶湯耐 久性に優れた溶射皮膜の形成に寄与し、また、該溶射材

#### [0046]

【実施例】以下、本発明の効果を確認するために行った 実施例及び比較例について説明をする。

#### 【0047】(1) 試験片の調製

<実施例1>保護管(材質:27Cr鋼 熱膨張係数: 6. 0×10<sup>-6</sup>/℃ 寸法:21. 3mmφ×2. 65mm t×250mm)に下記3層溶射コーティングを行なっ た。なお、溶射はいずれもプラズマ溶射(プラズマガ ス:Ar/H<sub>2</sub>)により行なった。

【0048】第1層:コクラリー (Cr23%、Al1 40 3%、Y0.6%、Co残) 100μm 第2層:ホウ化モリブデン系溶射材料 (Co30%、C r 1 5 %、Cr B<sub>2</sub> 5 %、M o B 残) 1 0 0 μ m 第3層:アルミナージルコニア (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>70%、Z r O<sub>2</sub> 30%) 100 μ m 含浸強化処理:有機ケイ素樹脂含浸乾燥(条件:300 ℃×120分)

重物例と 二端で 一時

た。なお、溶射はいずれもプラズマ溶射(プラズマガス:  $Ar/H_2$ )により行なった。

【0049】第1層: コクラリー (Cr23%、Al13%、Y0.6%、Co残) 100μm

第2層: ホウ化モリブデン系溶射材料 (N i 3 0 %、C r 8 %、C r B<sub>2</sub> 1 0 %、M o B残) 1 0 0  $\mu$  m

第3層: アルミナージルコニア (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>70%、ZrO<sub>2</sub>30%) 100μm

<比較例1・2>

比較例1…実施例1と同じ基体にB/Nガラスを厚さ300μmに混合塗布後焼成して調製。

【0050】比較例2…実施例1と同じ基体に安定化ジルコニアを厚さ350μmにプラズマ溶射して調製。

【0051】(2) 試験方法(アルミ溶湯ディッピング熱サイクルテスト)

3本のテストピースの内の各2本を、表1に示す組成の\*

\*AC2CA1-Si合金溶湯を充填したディッピング装置に同時に取り付け.7分間溶湯浸漬した後、引き上げて1分間大気放冷を繰り返すテストを行なった。

8

【0052】このヒートサイクルを繰り返し行ない、500サイクル毎に外径寸法を測定し、皮膜の損傷を調べた。外径寸法は先端から20mm、40mm、60mmの3箇所で測定した。

【0053】テストピースに付着したアルミニウム合金は寸法測定の都度、バーナー加熱溶解除去を行ない、機 10 械的な打撃等のショックを加えないよう、細心の注意を 払い、熱衝撃のみが加わるようにした。

【0054】(3) 試験結果:表2・3に示す外径寸法の 測定結果から、本発明の溶射材料を用いて形成した溶射 皮膜は、従来の方法に比して、約2倍の耐久性能を有す ることが分かる。

[0055]

【表1】

合	金	A	1	S	i	С	u	F	е	М	n	М	g	Z	n	Т	i
AC-	- 2·C	Ва	1	5 ~	-7	2 ~	<b>- 4</b>	< 0	. 5	0.2 ~	-0,4	0.2	~0.4	<0	. 5	<0	. 2

[0056]

【表2】

	サンブル	実施	例 1	実施	例 2	比較	例 1	比較例2		
ヒートサイクル		No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	Na. 2	No. 1	No. 2	
初 期 (基準)	20mm 40mm 60mm	21.9 21.9 22.0	21.9 21.9 21.9	22.0 22.0 21.9	21.9 21.9 21.9	23.0 22.8 22.5	22.7 22.6 22.5	22. 2 22. 1 22. 1	22. 1 22. 1 22. 1	
	х	21.92		21	. 93	22.68		22. 12		
500	20mm 40mm 60mm	21.8 21.8 21.9	21.9 21.9 21.9	21.8 21.8 21.9	21.8 21.9 21.9	22.8 22.5 22.4	22.6 22.5 22.4	22, 1 22, 0 22, 1	22. 1 22. 0 22. 1	
	x	21.87		21	21.85		22.53		22. 07	
1000	20mm 40mm 60mm	21.8 21.8 21.8	21.8 21.8 21.8	21.8 21.9 21.9	21.8 21.9 21.9	22.6 22.5 22.4	22.7 22.6 22.4	22. 1 22. 0 22. 1		
	x	21.80		21.87		22.53		22.05		
1500	20mm 40mm 60mm	21.8 21.9 21.8	21.8 21.8 21.8	21.7 21.8 21.9	21.8 21.9 21.9	22. 2 22. 2 22. 2	22.0 21.9 21.8	22.1 21.6 21.5	21.8 21.6 21.6	
	x	21.82		21.83		22.05		21.70		
2000	20mm 40mm 60mm	21.8 21.8 21.9	21.8 21.9 21.8	21.8 21.9 21.9	21.8 21.9 21.9	22.0 22.0 21.9	21.7 21.9 22.0	21.3 21.3 21.3	21.2 21.1 21.2	
	x	21	. 83	21.87		21.92		21.23		
2500	20mm 40mm 60mm	21.8 21.7 21.8	21.8 21.8 21.8	21.8 21.9 21.9	21.8 21.9 21.9	22. 1 22. 0 21. 8	21.6 21.3 21.4			
	×	21.78		21.87		21.70				
3000	20mm 40mm 60mm	21.8 21.8 21.8	21.8 21.8 21.8	21.8 21.9 21.9	21.7 21.9 21.9					
	х	21.80		21.85						

[0057]

【表3】

	サンプル	実施例 1		実施	例 2	比較	例 1	比較例2		
ヒートサイクル		No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	
3500	20mm 40mm 60mm	21.8 21.8 21.8	21.8 21.8 21.8	21.7 21.8 21.9	21.7 21.9 21.9					
	х	21	. 80	21	. 82					
4000	20mm 40mm 60mm	21.8 21.8 21.8	21.8 21.8 21.8	21.7 21.8 21.9	21.7 21.8 21.8					
	х	21	. 80	21	. 78					
4500	20mm 40mm 60mm			21.7 21.8 21.9	21.7 21.8 21.8					
	x			21	. 78					
5000	20mm 40mm 60mm		,	21.7 21.8 21.9	21.7 21.8 21.8		-			
	х	_,,_,,_		21	. 78					
5444	20mm 40mm 60mm			0.0 21.7 21.7	21.6 21.7 21.8					
	×			18	. 08					
	4000サイクルで終了		5444サイクルで 終了		2500サイクルで 終了		2000サクルで 終了			

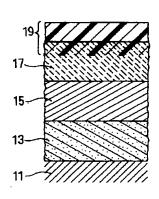
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の溶射皮膜の構造を示す断面図である。 【図2】差圧鋳造法の装置の概略を示す断面図である。 【符号の説明】

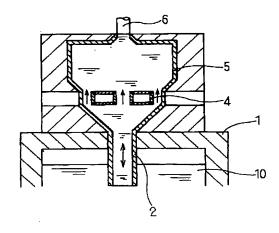
- 1 保持炉
- 2 ストークス
- 4 スリーブ
- 5 金型

- 6 吸気口
- 10 溶湯
- 11 被保護基体
- 13 第1溶射層
- 15 第2溶射層
- 30 17 第3溶射層
  - 19 含浸強化層

【図1】



【図2】



### フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 民郎

愛知県名古屋市中村区沖田町230番地 中部助川興業株式会社内

(72) 発明者 清 興至

長野県塩尻市大字宗賀一番地 昭和電工株

式会社塩尻工場内

(72)発明者 石林 邦基

長野県塩尻市大字宗賀一番地 昭和電工株

式会社塩尻工場内